

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

9021598

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 1305896 A2 19891211 <No. of Patents: 002>

METHOD OF VAPOR PHASE SYNTHESIS OF DIAMOND (English)

Patent Assignee: FUJITSU LTD

Author (Inventor): KURIHARA KAZUAKI; SASAKI KENICHI; KAWARADA  
MOTONOBU; ETSUNO NAGAAKI

IPC: \*C30B-029/04;

CA Abstract No: 113(10)088701Q

Derwent WPI Acc No: C 90-027128

JAPIO Reference No: 140096C000114

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
<b>JP 1305896</b>	A2	19891211	JP 88134523	A	19880602	(BASIC)
JP 2646438	B2	19970827	JP 88134523	A	19880602	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 88134523 A 19880602

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03008296      \*\*Image available\*\*

METHOD OF VAPOR PHASE SYNTHESIS OF DIAMOND

PUB. NO.:      01-305896 [JP 1305896 A]

PUBLISHED:      December 11, 1989 (19891211)

INVENTOR(s):   KURIHARA KAZUAKI

                 SASAKI KENICHI

                 KAWARADA MOTONOBU

                 ETSUNO NAGAAKI

APPLICANT(s): FUJITSU LTD [000522] (A Japanese Company or Corporation), JP  
                 (Japan)

APPL. NO.:      63-134523 [JP 88134523]

FILED:           June 02, 1988 (19880602)

INTL CLASS:     [4] C30B-029/04

JAPIO CLASS:   13.1 (INORGANIC CHEMISTRY -- Processing Operations); 13.2  
                 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 36.1 (LABOR  
                 SAVING DEVICES -- Industrial Robots)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA)

JOURNAL:        Section: C, Section No. 692, Vol. 14, No. 96, Pg. 114,  
                 February 22, 1990 (19900222)

**ABSTRACT**

PURPOSE: To stably obtain high-purity diamond by subjecting a discharge gas to glow-arc transfer region discharge where current is less than the current in arc discharge and the gaseous temperature is lower than the temperature of hot plasma, thereby executing the chemical vapor phase deposition of the diamond.

CONSTITUTION: While the discharge gas 3 and a gaseous mixture composed of gaseous hydrogen and gaseous carbon compound as a gaseous raw material 6 are passed, a DC voltage is impressed between a cathode 1 and in anode 2 to generate the discharge 10 of the glow-arc transfer region, by which the discharge gas is heated. The heated gas is ejected in the form of a plasma jet by volumetric expansion from a nozzle 4. This plasma jet is brought into collision against a substrate 7 and the substrate is rapidly cooled to deposit the diamond film 8 on the substrate 7. The gaseous pressure between electrodes is maintained under 10- several Torr, more preferably 10-300Torr and the discharge pressure is required to be kept at several 100- several 1000V in order to generate the discharge of the glow-arc transfer region. The electrodes are preferably cooled with water so as not to melt.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-305896

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 30 B 29/04

識別記号 庁内整理番号  
8518-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)12月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンド気相合成方法

⑯ 特 願 昭63-134523

⑰ 出 願 昭63(1988)6月2日

⑱ 発 明 者 栗 原 和 明 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 佐 々 木 謙 一 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 河 原 田 元 信 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 越 野 長 明 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内  
⑲ 出 願 人 富 士 通 株 式 会 社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 青 木 朗 外 4 名

明 細 書

1. 発明の名称

ダイヤモンド気相合成方法

2. 特許請求の範囲

1. プラズマ化学気相成長装置の陰極(1)と陽極(2)間に放電ガス(3)を供給しながら放電させることにより生ずるプラズマジェット(5)中に、ガス状炭素化合物(6)を導入して該炭素化合物(6)をラジカル化し、該ラジカル化したプラズマジェット(5)を被処理基板(7)に衝突させて該被処理基板(7)上にダイヤモンド薄膜(8)を形成するダイヤモンド化学気相成長方法において、

前記放電ガス(3)の放電条件をアーク放電よりも電流が少なく、且つ熱プラズマよりもガス温度の低いグローアーク移行領域放電とすることを特徴とするダイヤモンド気相合成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔 概 要 〕

ダイヤモンド気相合成方法に係り特にグロー

アーク移行領域のプラズマを利用するダイヤモンド気相合成方法に関し、

高純度のダイヤモンドを安定に気相合成させる方法を提供することを目的とし、

プラズマ化学気相成長装置の陰極(1)、陽極(2)間に放電ガス(3)を供給しながら放電させることにより生ずるプラズマジェット(5)中に、ガス状炭素化合物(6)を導入して該炭素化合物(6)をラジカル化し、該ラジカル化したプラズマジェット(5)を被処理基板(7)に衝突させて該被処理基板(7)上にダイヤモンド薄膜(8)を形成するダイヤモンド化学気相成長方法において、

前記放電ガス(3)の放電条件をアーク放電よりも電流が少なく、熱プラズマよりもガス温度の低いグローアーク移行領域放電とすることを構成とする。

〔産業上の利用分野〕

本発明はダイヤモンド気相合成方法に係り特に

(2)

グローアーク移行領域のプラズマを利用するダイヤモンド気相合成方法に関する。

ダイヤモンド膜は、熱伝導率が2000 W/mKと銅の4倍にも相当し、しかも硬度、絶縁性もすぐれており、半導体用のヒートシンク、回路基板材料として、理想的な材料である。また、広い波長範囲で透光性にすぐれており、光学材料としてすぐれている。さらに、ダイヤモンドは、バンドギャップが5.4 eVと広く、キャリア移動度の高い半導体でもあり高温トランジスタ、高速トランジスタ等の高性能デバイスとしても注目されている。

#### 〔従来の技術及び解決しようとする課題〕

ダイヤモンドを高い成長速度で合成させる方法としては、DCアーク放電により発生させた熱プラズマをプラズマジェットとして基板に衝突させ熱プラズマを急冷させて、基板上にダイヤモンドを成長させる方法が知られている。

この方法では、電極間でアーク放電をおこすため、5000℃以上の温度のアークプラズマが発生し

電極材が融け出し不純物としてプラズマ中に混入してしまい、合成されたダイヤモンドの純度を低下させた。また、電極の消耗による電極形状の変化により、アーク放電状態が不安定に変化するため、安定にダイヤモンドを合成することができなかった。

本発明は、上記の問題点を解決し、高純度のダイヤモンドを安定に気相合成させる方法を提供することを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記課題は本発明によれば、プラズマ化学気相成長装置の陰極(1)、陽極(2)間に放電ガス(3)を供給しながら放電させることにより生ずるプラズマジェット(5)中に、ガス状炭素化合物(6)を導入して該炭素化合物(6)をラジカル化し、該ラジカル化したプラズマジェット(5)を被処理基板(7)に衝突させて該被処理基板(7)上にダイヤモンド薄膜(8)を形成するダイヤモンド化学気相成長方法において、

前記放電ガス(3)の放電条件をアーク放電よりも電流が少なく、熱プラズマよりもガス温度の低いグローアーク移行領域放電とすることの特徴とするダイヤモンド気相合成方法によって解決される。

#### 〔作 用〕

すなわち、本発明によれば、電極間の放電をアーク放電よりも電流が少なく、熱プラズマよりもガス温度の低い放電(グローアーク移行領域)がなされるため電極表面温度を電極材料、例えばタングステンの融点(3350℃)以下とすることが可能となり電極材料がプラズマジェット中に混入することが防止される。

#### 〔実施例〕

以下本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

第1図は本発明に係るDCプラズマジェットCVD法を用いたダイヤモンド気相合成方法を説明するための模式断面図である。

第1図において、1は陰極、2は陽極、3は放電ガス、4はノズル、5はプラズマジェット、6は原料ガス、7は基板、8はダイヤモンド膜、9は電源、10はグローアーク移行領域の放電プラズマである。

放電ガス3と原料ガス6として水素ガスと炭素化合物ガスの混合ガスを流しながら、陰極1と陽極2間に直流電圧を印加しグローアーク移行領域の放電10をおこすことにより放電ガスは加熱され体積膨張により、ノズル4よりプラズマジェット5となって噴出する。このプラズマジェットを基板7にぶつけ急冷させ、基板7上にダイヤモンド膜8を析出させる。

グローアーク移行領域の放電をおこすためには電極間のガス圧を10〜数100 Torr、好ましくは10〜300 Torrに保ち、放電電圧を数100〜数1000 Vにする必要がある。また、電極が溶けないように水冷することが望ましい。

電極間距離としては、従来のアーク放電の場合の2〜3 mmよりも長い5〜20 mmが好ましく8〜

(3)

12mmがより好ましい。

本発明において、原料ガス炭素源としては炭素化合物であればよいが、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 等の炭化水素や、アルコール、アセトン、 $\text{CCl}_4$ 等の分子内にO、N、ハロゲン等を含む有機物が好ましい。

放電ガスに、Ar、He等の不活性ガスを混合してもかまわない。この場合、プラズマの安定性はさらに向上するが、製膜速度は低下する。

また、放電ガスに非晶質炭素等の非ダイヤモンド炭素のエッチング効果を上げるため、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等の酸化性ガスを少量混合させてもかまわない。

放電ガスとして、イオン化ポテンシャルが高く放電しにくい水素を用いるため、電極材としては耐熱性が高く、安定した放電を発生させやすいものが良い、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化セリウム等を添加したタングステンが電極材としてすぐれている。

第2図は本発明に係る改良型DCプラズマジェットCVD法を実施するためのダイヤモンド合成

装置の模式図で、13はプラズマトーチ、14は放電ガス供給管、15は電源、16は、トーチ用冷却水配管、17は水冷基板ホルダ、18は基板、19は真空チャンバ、20は排気系、21はトーチマニユブレータ、22は流量計、23はガスポンプ、24は基板マニユブレータである。

プラズマトーチ13は陽極、陰極ともに、2wt%酸化イットリウム添加タングステン製で水冷構造となっている。電極の構成は、図1のごとくで、陰極は5mmφ、陽極の内径は15mmφ、放電部の長さは8mmである。プラズマトーチおよび基板ホルダは、それぞれマニユブレータにより、位置と向きをコントロールできるため、大面積の基板や複雑な表面形状の被処理物の上にも均一にダイヤモンド膜を成長させることができる。

#### 〔実施例1〕

基板として $5 \times 5 \times 0.2$ mmのSiウエハを用い、チャンバ内を $2 \times 10^{-3}$ Torrまで排気後、放電ガスとして水素を1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で20ℓ/min、メタンを1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で0.5ℓ/min流し、チ

ャンバ内の圧力を150Torrに保持した。

定電流電源より、2Aの電流をトーチに流し、電圧が一定になるまで約5分、保持した。この時の電圧は1.5kVであった。基板をゆっくりトーチに近づけ、ノズル-基板間距離を5mmで固定し、この状態で1時間製膜を行った。

できたダイヤモンドをX線回折、ラマン分光、硬度測定により評価したところ、X線回折やラマン分光ではダイヤモンドのみのピークが検出され、ピッカース硬度は荷重500gで約10000と天然ダイヤモンドと同等の値であった。また、ダイヤモンドの膜厚は約200nmであり、製膜速度は200nm/hであった。

ダイヤモンド合成時の電源電圧の変動は本実施例では約2%であり、従来の方法の約20%に対し、大幅に安定性が向上した。

また、できたダイヤモンド膜をSIMS(二次イオン質量分析計)で組成分析したところ、Cの他に若干のHとOが検出されたのみで、電極材のタングステンは検出されなかった。従来法でできたダ

イヤモンドでは、約100ppmのタングステンが検出されており、この方法では極めて純度の高いダイヤモンドを得ることができた。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、200nm/h程度の速い製膜速度で極めて純度の高い良質のダイヤモンド膜を合成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

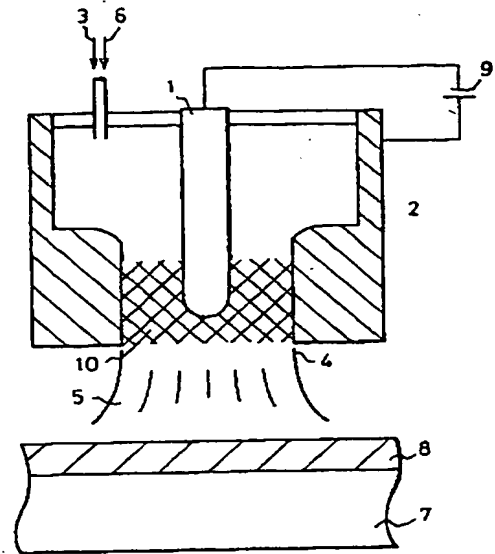
第1図は本発明に係るDCプラズマジェットCVD法を用いたダイヤモンド気相合成方法を説明するための模式断面図であり、

第2図は本発明に係る改良型DCプラズマジェットCVD法を実施するためのダイヤモンド合成装置の模式図である。

- |             |            |
|-------------|------------|
| 1…陰極、       | 2…陽極、      |
| 3…放電ガス、     | 4…ノズル、     |
| 5…プラズマジェット、 | 6…原料ガス、    |
| 7、18…基板、    | 8…ダイヤモンド膜、 |
| 9、15…電源、    |            |

(4)

- 10…グローアーク移行時の放電プラズマ、  
 13…プラズマトーチ、14…放電ガス供給管、  
 16…トーチ用冷却水配管、  
 17…水冷基板ホルダー、  
 19…真空チャンバ、  
 20…トーチマニピュレータ、  
 22…流量計、23…ガスボンベ、  
 24…基板マニピュレータ。

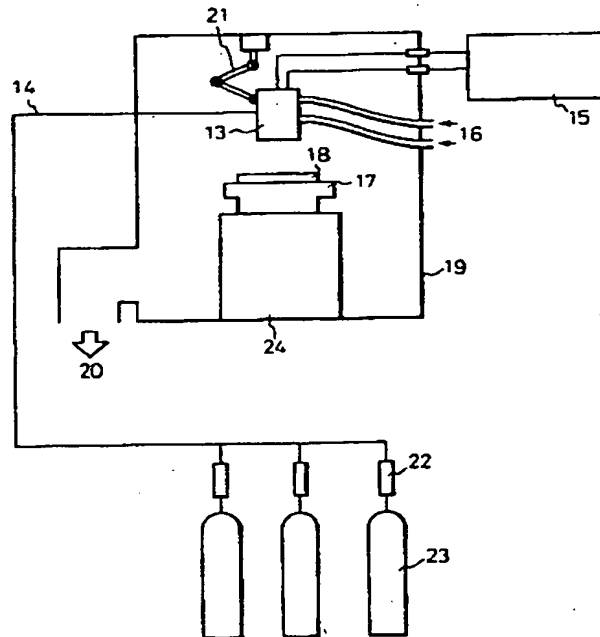


第1図

- 1… torch  
 2… torch  
 3… 放電ガス  
 4… ノズル  
 5… プラズマジェット  
 6… 原料ガス  
 7… 基板  
 8… ダイヤモンド膜

特許出願人  
 富士通株式会社  
 特許出願代理人

弁理士 青 木 朗  
 弁理士 西 舘 和 之  
 弁理士 石 田 敬  
 弁理士 山 口 昭 之  
 弁理士 西 山 雅 也



第2図